

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nlegungsschrift
⑩ DE 41 22 920 A 1

⑤1 Int. Cl. 5:
C 23 G 1/36

②1 Aktenzeichen: P 41 22 920.7
②2 Anmeldetag: 11. 7. 91
②3 Offenlegungstag: 14. 1. 93

DE 41 22 920 A 1

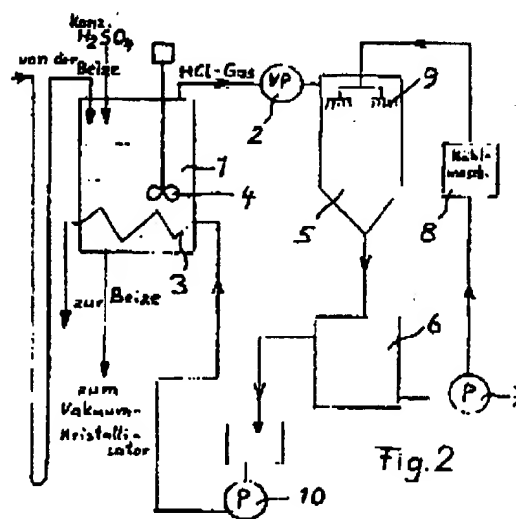
⑦1 Anmelder:
Czarnowski, Gottfried von, 4220 Dinslaken, DE

⑦2 Erfinder:
gleich Anmelder

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑥4 Verfahren zum Regenerieren salzsaurer Beizlösungen

⑥7 In einem unter Vakuum stehenden Reaktionsgefäß (1) wird die salzsaurer Beizlösung mit konz. Schwefelsäure versetzt. Hierdurch wird das in der Beizlösung vorliegende Eisenchlorid in Eisensulfat überführt. Der gasförmig anfallende Chlorwasserstoff wird im Kondensator (5) gesammelt und der Beize wieder zugeführt. Da das Reaktionsgefäß (1) auf einer Temperatur von max. 40-45°C gehalten wird, fällt das Eisensulfat als Heptahydrat an und kann in bekannter Weise auskristallisiert werden.



DE 41 22 920 A 1

DE 41 22 920 A1

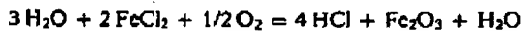
1

Beschreibung

Bei der Regeneration salzsaurer Beizlösungen, insbesondere solcher, die zum Beizen von Stahlbändern verwendet werden, sind die folgenden Verfahren in Gebrauch:

1. Sprühhörsten der Beizlösung. [1], [2], [3]

Bei den verschiedenen, hierfür angewandten Verfahren wird die Beizlösung versprüht und in einem Reaktor auf Temperaturen erhitzt, die ausreichen, um das Eisenchlorid in Eisenoxid zu überführen. Im Reaktor, der mit flüssigen oder gasförmigen Brennstoffen beheizt wird, herrscht oxidierende Atmosphäre bei Temperaturen zwischen 500 und 900°C. Die bei der Sprühhörstung ablaufenden chemischen Reaktionen können pauschal durch die Formel



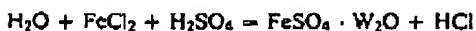
beschrieben werden.

Das entstehende Eisenoxid wird in Filtern aufgefangen, das HCl-Gas wird mit dem Spülwasser aus der Beizanlage kondensiert und als HCl-Lösung dem Beizprozeß wieder zugeführt.

Bei allen Verfahren, die nach dem beschriebenen Prinzip arbeiten, wird zwar die Salzsäure nahezu vollständig regeneriert, jedoch ist für diese Verfahren ein hoher Energieverbrauch kennzeichnend. Der hohe Energieverbrauch resultiert aus der Notwendigkeit, die gesamte Beizlösung zu verdampfen.

2. Regeneration durch Zusatz von konz. Schwefelsäure. [1]

Bei diesem Verfahren wird der salzsaurer Beizlösung konz. Schwefelsäure zugesetzt. Hierdurch wird das Eisenchlorid in Eisensulfat übergeführt, und der entstehende gasförmige Chlorwasserstoff wird in Wasser gelöst und der Heizanlage wieder zugeführt. Die hierbei ablaufenden chemischen Reaktionen können pauschal durch die Formel



beschrieben werden. Da das Verfahren bei Temperaturen > 50°C arbeitet, fällt das entstehende Eisensulfat als Monohydrat ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) an. Dieses Salz ist wasserunlöslich und somit nicht wirtschaftlich verwertbar. Hierin besteht der wesentliche Nachteil dieses Verfahrens.

Die Nachteile der bekannten Verfahren zur Regeneration von Salzsäure sollen durch die vorliegende Erfindung vermieden werden.

Das erfindungsgemäße "Verfahren zum Regenerieren salzsaurer Beizlösungen" wird im folgenden anhand des in Fig. 1 dargestellten Blockschaftbildes beschrieben:

Die von der Beiz kommende salzsaure Beizlösung wird einem Reaktionsbehälter (1) zugeführt. In dem Reaktionsbehälter (1) wird eine Temperatur von max. 40–45°C eingestellt. Diese Temperatur wird erreicht durch ein mittels Vakuumpumpe (2) aufrechterhaltenes Vakuum sowie durch den Wärmeaustauscher (3) und das Rührwerk (4). Der Beizlösung wird im Reaktionsbehälter (1) konz. Schwefelsäure zugesetzt. Das in der Beizlösung vorliegende Eisenchlorid wird durch die konz. Schwefelsäure in Eisensulfat übergeführt. Die Re-

2

aktion kann pauschal beschrieben werden durch folgende Reaktionsgleichung:



Im Unterschied zu einem bekannten Verfahren, das bei höheren Temperaturen arbeitet, entsteht bei dem vorliegenden Verfahren infolge der auf max. 40–45°C begrenzten Temperatur das Eisensulfat in Form des Heptahydrates. Eisensulfat-Heptahydrat ist im Unterschied zum Eisensulfat-Monohydrat leicht löslich und in verschiedenen chemischen Prozessen verarbeitbar (Schwefelsäuregewinnung, Farbherstellung, Wasseraufbereitung). Der im Reaktionsbehälter (1) entstehende gasförmige Chlorwasserstoff wird in dem Kondensator (5) niedergeschlagen und gelöst. Das Kondensat stellt das Regenerat dar und wird im Regeneratbehälter (6) gesammelt. Mittels der Pumpe (7) wird das Kondensat durch die Kühlmachine (8) und von dort in den Kondensator (5) gepumpt und hier durch Brausen (9) versprüht, um den Chlorwasserstoff zu kondensieren. Beim Anfahren der Anlage sowie bei Bedarf während des Betriebes kann in den Kondensator (5) sowie in den Regeneratbehälter (6) und den Reaktionsbehälter (1) Wasser eingespritzt werden. Das kalte Kondensat wird mittels der Pumpe (10) zwecks Kühlung der Beizlösung durch den Wärmeaustauscher (3) gepumpt. Das hierdurch vorgewärmte Regenerat gelangt zurück in die Beizanlage. Die am Ausgang des Reaktionsbehälters (1) anfallende Lösung von Schwefelsäure und Eisensulfat wird in bekannter Weise einem Vakuumkristallisator (11) zugeführt. Das auskristallisierte Eisensulfat-Heptahydrat wird mittels des Eindickers (12) und der Zentrifuge (13) von der Schwefelsäurelösung getrennt. Die am Überlauf des Eindickers (12) und an der Zentrifuge (13) anfallende Schwefelsäurelösung wird durch die Pumpe (14) dem Reaktionsbehälter (1) wieder zugeführt.

Literatur:

- [1] F. G. Haubrich: Fachberichte Hüttenpraxis, 14. Jahrgang
- [2] Clemens Eisenhut: Stahl u. Eisen 1968, Nr. 6
- [3] Österr. Pat. 2 45 901 (1964)

Patentansprüche

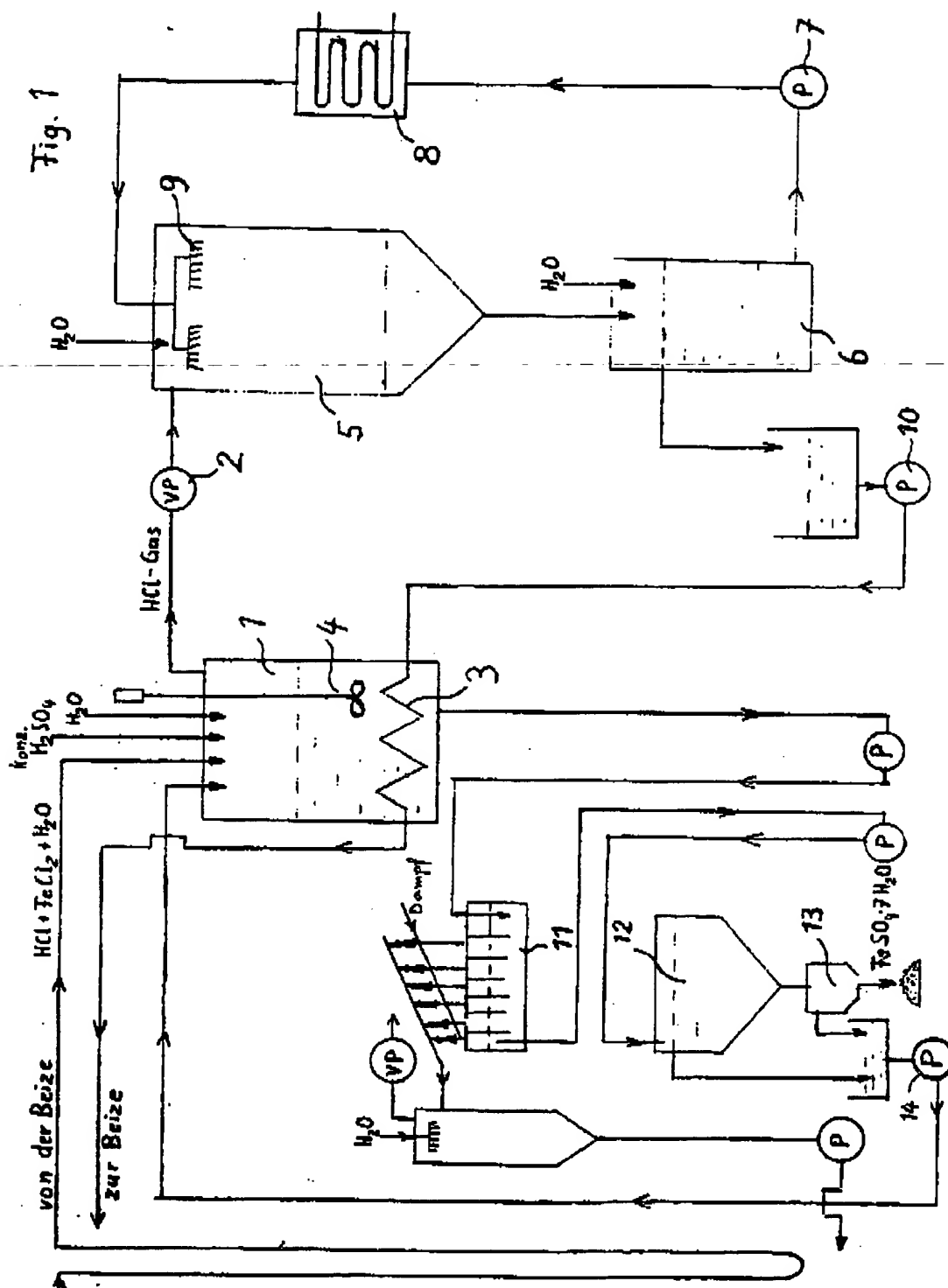
1. Verfahren zum Regenerieren salzsaurer Beizlösungen durch Zusetzen von konz. Schwefelsäure, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung auf einer Temperatur von < 45°C gehalten wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion zwischen Schwefelsäure und Eisenchlorid unter Vakuum durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß kaltes schwefelsaures Zentrifugenfiltrat als Kühlmedium verwendet wird.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

ZEICHNUNGEN SEITE 1

Nummer:
Int. Cl. 5:
Offenlegungstag:

DE 41 22 920 A1
C 23 G 1/36
14. Januar 1993

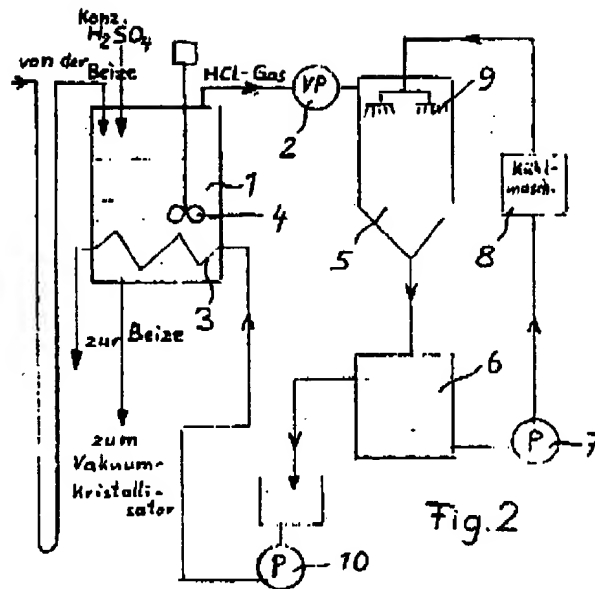


208 082/433

ZEICHNUNGEN SEITE 2

Nummer:
Int. Cl. 6:
Offenlegungstag:

DE 41 22 820 A1
C 23 G 1/36
14. Januar 1993



208 062/433

(19) **FEDERAL
REPUBLIC
OF GERMANY**

symbol

**GERMAN
PATENT OFFICE**

(12) **Unexamined German
Application**

(10) **DE 41 22 920 A 1**

(51) Int. Cl.⁵:
C 23 G 1/36

(21) Application Number: P 41 22 920.7

(22) Date of Filing: 11. 7. 91

(43) Date of Disclosure: 14. 1. 93

DE 41 22 920 A 1

(71) Applicant:
Czarnowski, Gottfried von, 4220 Dinslaken, DE

(72) Inventor:
same as applicant

Request for examination according to § 44 PatG (Patent Act) has been filed

(54) A method for regenerating pickling solutions containing hydrochloric acid

(57) Sulphuric acid is added to the pickling solution containing hydrochloric acid in a reaction vessel (1) under vacuum. The iron chloride present in the pickling solution is thereby transformed into iron sulphate. The resulting gaseous hydrogen chloride is collected in condenser (5) and is reintroduced to the pickle. Since reaction vessel (1) is kept at a maximum temperature of 40-45°C, the iron sulphate is produced as heptahydrate and can be crystallised out in the known manner.

DE 41 22 920 A 1

DE 41 22 920 A1**Specification**

In the case of regeneration of pickling solutions containing hydrochloric acid, particularly those used for pickling steel strips, the following
5 methods are used:

1. Spray roasting the pickling solution. [1], [2], [3]

10 In the various methods used for this purpose, the pickling solution is
sprayed and heated in a reactor at temperatures which are sufficient to
transform the iron chloride into iron oxide. In the reactor, which is heated
using liquid or gaseous fuels, the oxidising atmosphere occurs at
temperatures between 500 and 900°C. The chemical reactions which occur
15 during spray roasting can be generally described by the formula

The generated iron oxide is caught in filters, the HCl gas is condensed
using rinsing water from the pickling plant and is reintroduced into the
20 pickling process as HCl solution.

In all methods which work in accordance with the described principle, the
hydrochloric acid is almost completely regenerated but these methods are
characterised by high energy consumption. The high energy consumption
25 is a result of the need to evaporate the entire pickling solution.

2. Regeneration by adding concentrated sulphuric acid.

[1]

30 In this method, sulphuric acid is added to the pickling solution containing
hydrochloric acid. This causes the iron chloride to be transformed into

DE 41 22 920 A1

iron sulphate and the generated gaseous hydrogen chloride is dissolved in water and is reintroduced into the heating system. The chemical reactions which occur herein can be generally described by the formula

5

Due to the fact that the method functions at temperatures $> 50^{\circ}\text{C}$, the generated iron sulphate is produced as a monohydrate ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). This salt is insoluble in water and therefore cannot be used economically. This is the fundamental disadvantage of this method.

10

The disadvantages of the known method for regenerating hydrochloric acid are to be avoided by the present method.

15 The "method for regenerating pickling solutions containing hydrochloric acid" according to the invention is described as follows using the block diagram depicted in Fig. 1:

20 The pickling solution which contains hydrochloric acid and comes from the pickle is fed to a reaction vessel (1). A maximum temperature of $40 - 45^{\circ}\text{C}$ is set in reaction vessel (1). This temperature is achieved using a vacuum, which is maintained by means of a vacuum pump (2), and using the heat exchanger (3) and stirrer (4). Concentrated sulphuric acid is added to the pickling solution in the reaction vessel (1). The iron chloride
25 present in the pickling solution is transformed by the concentrated sulphuric acid into iron sulphate. The reaction can be generally described by the following reaction equation:

30

In contrast to a known method, which functions at higher temperatures, in

DE 41 22 920 A1

the present method the iron sulphate is generated in heptahydrate form due to the fact that the maximum temperature is limited to 40 - 45°C. In contrast to iron sulphate monohydrate, iron sulphate heptahydrate is easily soluble and can be processed in various chemical processes
5 (obtaining sulphuric acid, manufacturing colour, water treatment). The gaseous hydrogen chloride generated in reaction vessel (1) is condensed and dissolved in condenser (5). The condensate is the regenerate and is collected in the regenerate vessel (6). Using pump (7), the condensate is pumped through cooling machine (8) and from there into condenser (5),
10 and is sprayed here by sprinklers (9) to condense the hydrogen chloride. In starting the system and when needed during use, water can be sprayed into condenser (5) as well as into regenerate vessel (6) and reaction vessel (1). The cold condensate is pumped through heat exchanger (3) using pump (10) in order to cool the pickling solution. The regenerate,
15 which is pre-warmed in this way, arrives back in the pickle. The sulphuric acid and iron sulphate solution, which results at the exit of reaction vessel (1), is fed into a vacuum crystalliser (11) in the known manner. The iron sulphate heptahydrate, which is crystallised out, is separated from the sulphuric acid solution using thickener (12) and centrifuge (13). The
20 sulphuric acid solution which occurs at the overrun of thickener (12) and at centrifuge (13) is reintroduced to reaction vessel (1) using pump (14).

Literature:

- [1] F. G. Haubrich: Fachberichte Hüttenpraxis, 14th volume
25 [2] Clemens Eisenhut: Stahl u. Eisen 1968. No. 6
[3] Austrian Pat. 2 45 901 (1964)

DE 41 22 920 A1**Claims**

1. A method for regenerating pickling solutions containing hydrochloric acid by adding concentrated sulphuric acid,
5 characterised in that the solution is kept at a temperature of $< 45^{\circ}\text{C}$.
2. The method according to Claim 1, characterised in that the reaction between sulphuric acid and iron chloride is carried out under a vacuum.
10
3. The method according to Claim 1 and 2, characterised in that cold sulphuric acid centrifuge filtrate is used as the cooling means.

With 2 pages of drawings